

Fajardo Sergio¹, Ocón Pilar² y Pastor Elena¹

¹ Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, Apartado 456, San Cristóbal de La Laguna, España.

² Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Química Física Aplicada, C/Francisco Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, España.

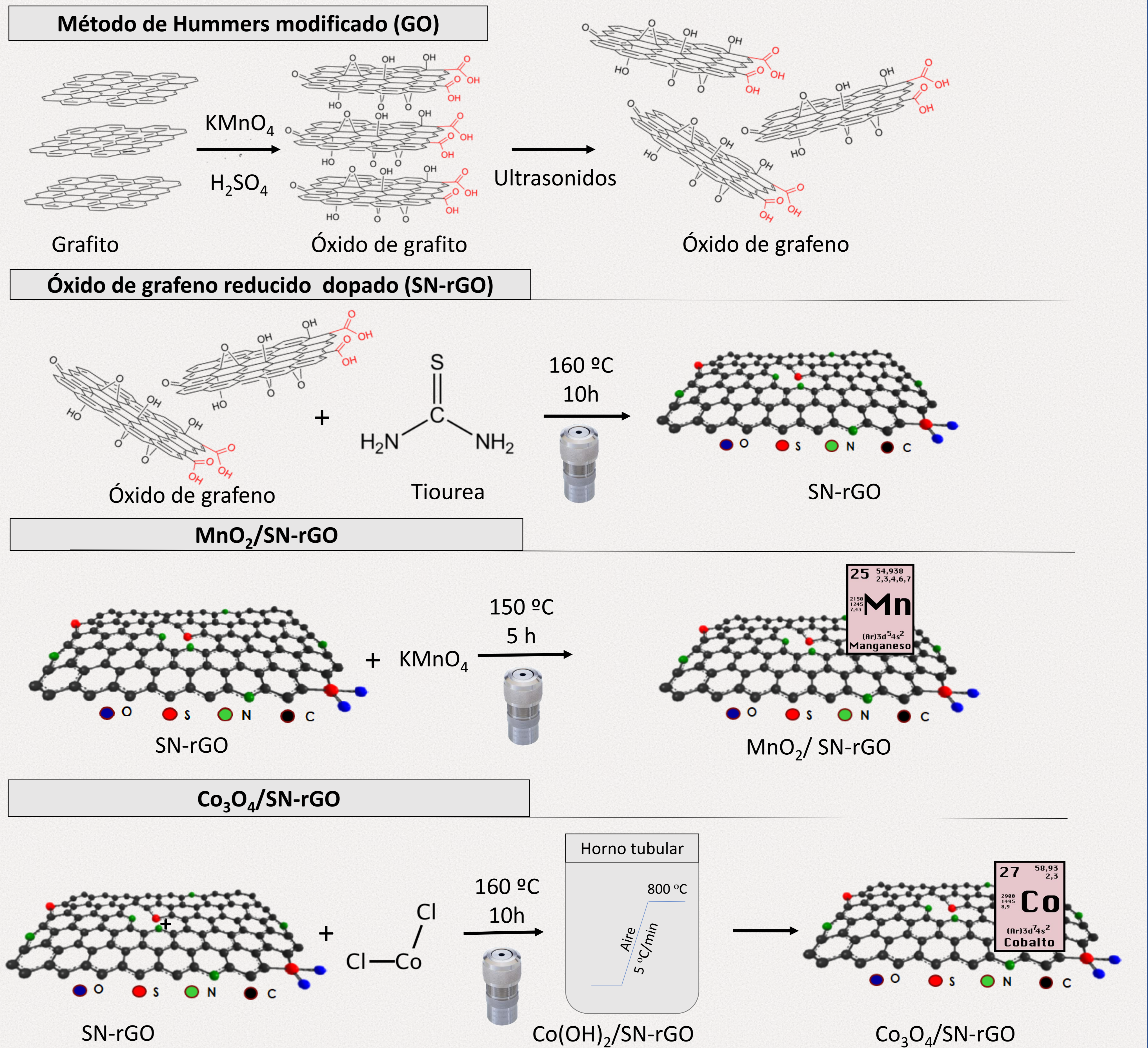
sfajardo@ull.edu.es

Resumen

La reacción de reducción del oxígeno (RRO) juega un papel fundamental en numerosos dispositivos de conversión de energía, como es el caso de las pilas de combustible. La cinética lenta de esta reacción hace necesario el uso de catalizadores, siendo los materiales basados en Pt los que mejores resultados ofrecen. Sin embargo, la necesidad de paliar desventajas del Pt como su elevado coste o su baja tolerancia al CO y a los alcoholes, han fomentado el desarrollo de nuevos catalizadores, destacando los materiales carbonosos dopados como el grafeno o los nanotubos de carbono, debido a sus propiedades electrónicas y fisicoquímicas [1], así como su alta actividad catalítica frente a la RRO al introducir heteroátomos dopantes como el N, S, B, F y P [2]. Por otro lado, diversos trabajos demuestran que la presencia de óxidos metálicos, como el MnO_2 o el Co_3O_4 , también pueden favorecer la RRO.

En este trabajo, se ha sintetizado óxido grafeno reducido dopado con N y S (SN-rGO) y se ha utilizado como soporte para la formación del depósito de cobalto y manganeso, los cuales se presentan en forma de nanopartículas de entre 15 y 30 nm en el caso del Co_3O_4 /SN-rGO, y *nanorods* de aproximadamente 100 nm en el caso del MnO_2 /SN-rGO. Estos materiales se emplearon como catalizadores catódicos en pilas de combustible alcalinas de etanol directo. La caracterización fisicoquímica se llevó a cabo por espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión con EDX, análisis elemental y difracción de rayos x. El estudio electroquímico se realizó con un electrodo de disco-anillo rotatorio y aplicando las técnicas de voltamperometría cíclica, de barrido lineal y cronoamperometría. Las medidas obtenidas se compararon con un electrodo de Pt soportado sobre carbón al 20 % en peso.

Síntesis



Resultados

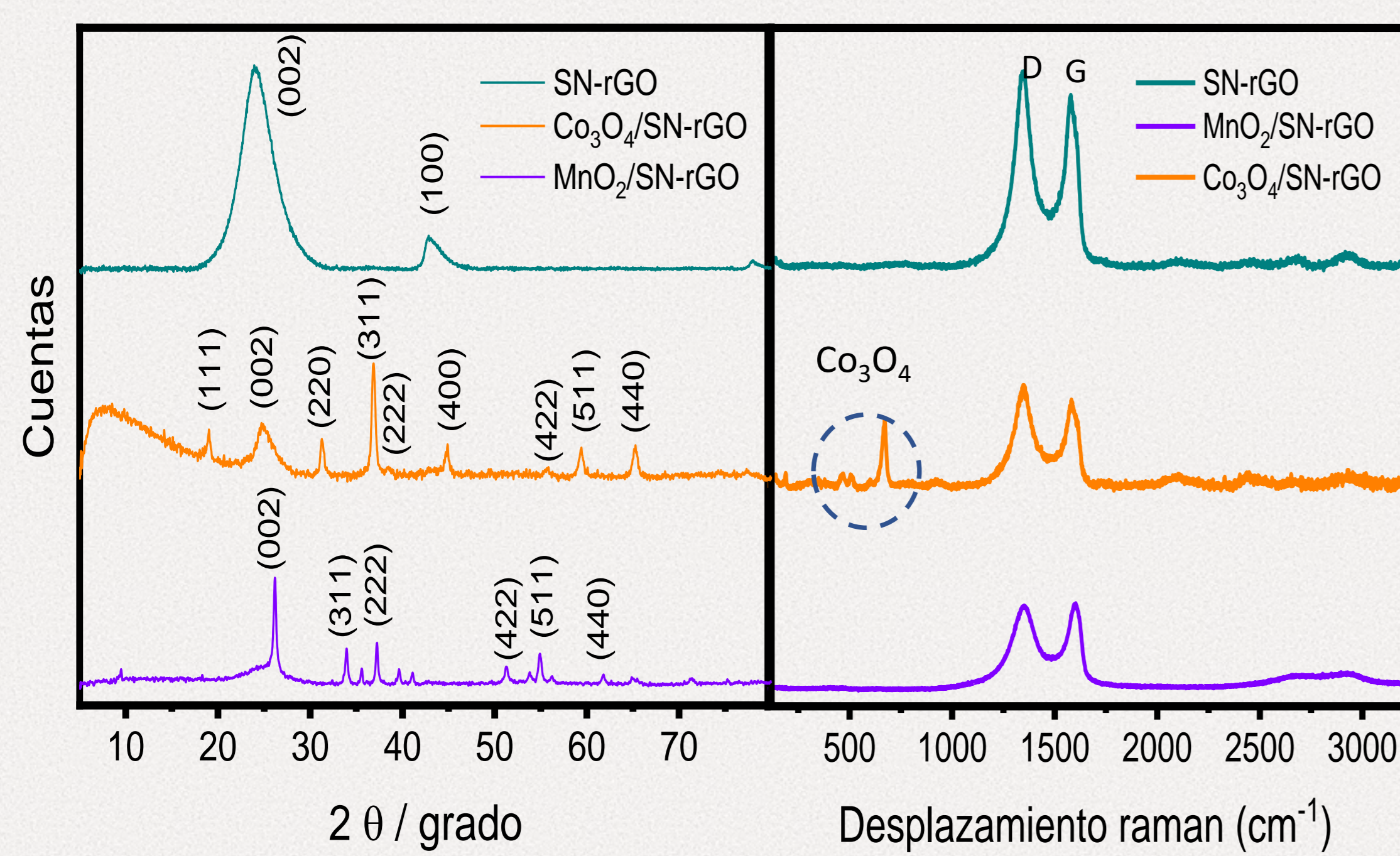


Figura 1. a) Espectros de difracción de rayos X. b) Espectros Raman.

Caracterización fisicoquímica

Tabla 1. Composición obtenida por análisis elemental

Material	Composición (wt %)			
	C	O	N	S
SN-rGO	66.3	16.0	4.3	13.4
Co_3O_4 /SN-rGO	60.6	34.8	1.4	4.2
MnO_2 /SN-rGO	66.1	29.0	1.7	3.2

Tabla 2. % atómico de Co y Mn obtenido por EDX

Material	Carga metálica (% at.)	
	Co	Mn
Co_3O_4 /SN-rGO	5.57	-
MnO_2 /SN-rGO	-	4.32

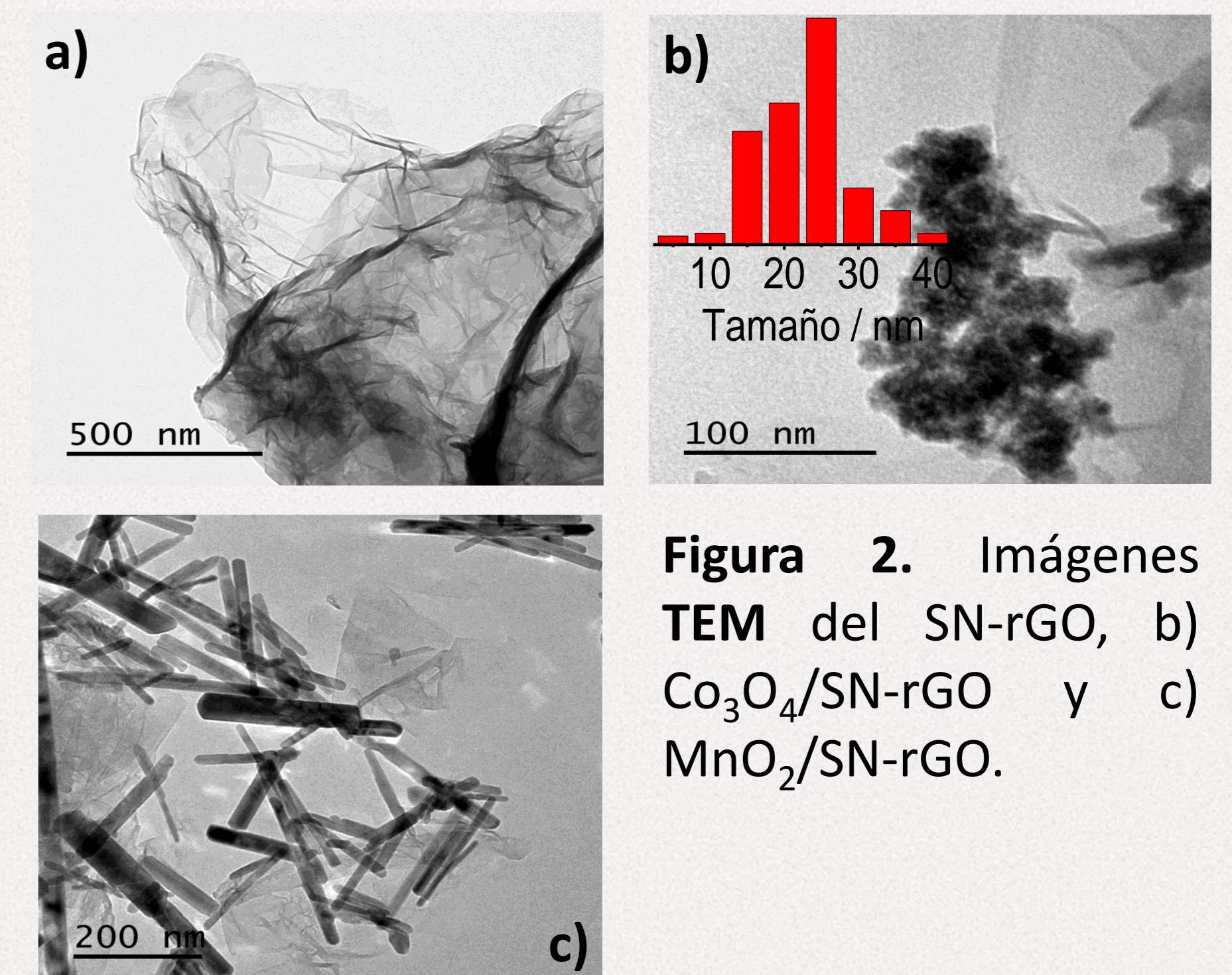


Figura 2. Imágenes TEM del SN-rGO, b) Co_3O_4 /SN-rGO y c) MnO_2 /SN-rGO.

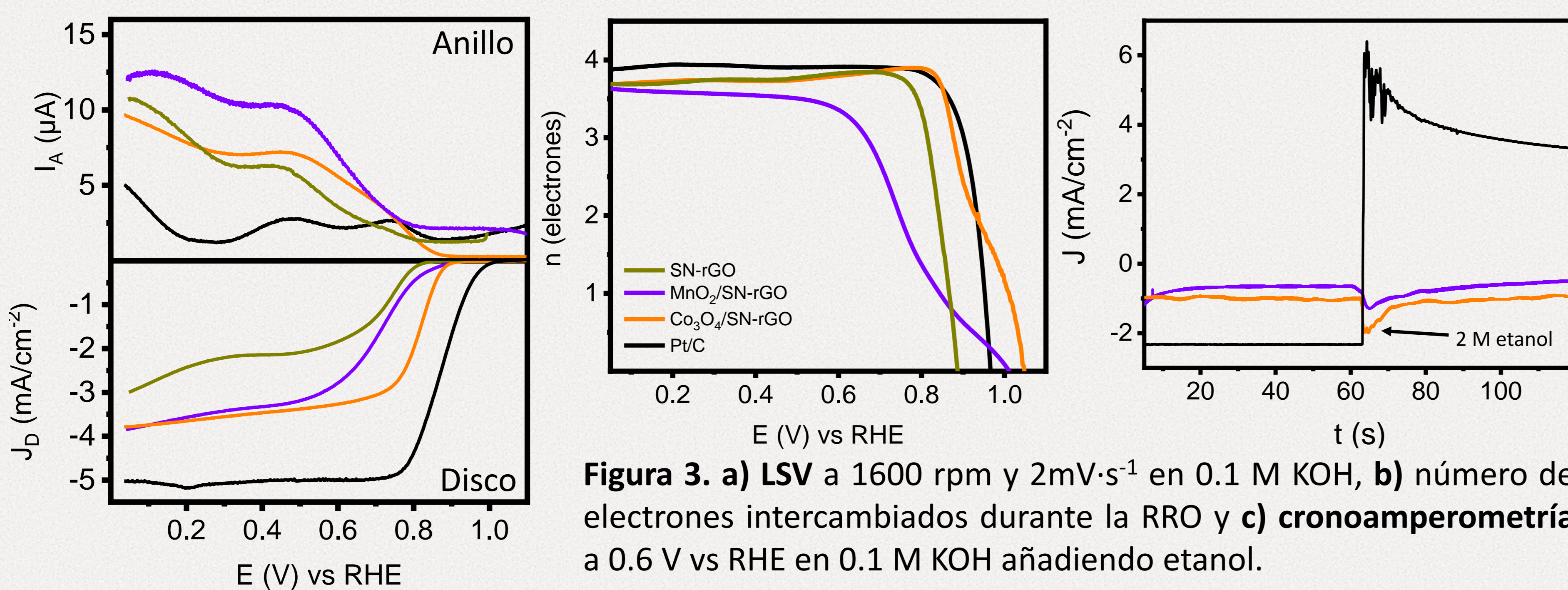


Figura 3. a) LSV a 1600 rpm y $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en 0.1 M KOH, b) número de electrones intercambiados durante la RRO y c) cronoamperometría a 0.6 V vs RHE en 0.1 M KOH añadiendo etanol.

Catacterización electroquímica

Tabla 3. Parámetros cinéticos calculados a partir de las medidas de LSV

Material	$E_{1/2}$ (V)	Pendiente de Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) bajo η	J_k (mA/cm^2)	J_0 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Pt/C	0.87	88	25.5	$3.12\cdot 10^{-5}$
SN-rGO	0.71	84	8.5	$5\cdot 10^{-7}$
MnO_2 /SN-rGO	0.72	34	9.0	$2.1\cdot 10^{-8}$
Co_3O_4 /SN-rGO	0.81	38	24.4	$4.2\cdot 10^{-6}$

Conclusiones: los resultados obtenidos demuestran una correcta síntesis del óxido de grafeno reducido y dopado. La deposición de los metales sobre la superficie del SN-rGO ha resultado ser satisfactoria, obteniéndose la carga metálica deseada. Por otro lado, las medidas electroquímicas demuestran una alta actividad electrocatalítica de los tres materiales, obteniéndose los mejores resultados para el Co_3O_4 /SN-rGO, que es el material grafénico con menor sobrepotencial frente a la RRO, además de poseer las mayores corrientes catódicas, corriente de intercambio y corriente cinética. El número de electrones intercambiado durante el proceso determinado por RRDE demuestra que los tres materiales catalizan la reducción del oxígeno principalmente por la vía de los 4 e-. Por último, las medidas de cronoamperometría en presencia del alcohol demuestran una alta tolerancia a la oxidación del etanol sobre la superficie de los materiales grafénicos en comparación con el platino.

Referencias

- Catalysts, 7, (2017) 278
- Appl. Surf. Sci. 449 (2018) 705-711

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN) por la financiación a través del proyecto ENE2017-83976-C2-2-R (cofinanciado por FEDER). S. Fajardo agradece al MICINN por la financiación a través de un contrato predoctoral FPI.